

高压导致纳米 TiO_2 形变的电子显微研究

王飞 李全军[†] 胡阔 刘冰冰

(吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2022 年 8 月 19 日收到; 2022 年 11 月 5 日收到修改稿)

$\alpha\text{-PbO}_2$ 相 TiO_2 高压相具有适宜的带隙能和可见光范围的光催化能力, 是一种适用于可见光、高效且环保的光催化材料. 本文使用金刚石对顶压砧对锐钛矿纳米球进行加压-卸压处理得到了 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相 TiO_2 高压相. 利用透射电子显微镜对比初始样品和卸压样品, 观察结果表明晶粒发生了明显形变, 高分辨图显示其晶粒中存在大量 [100] 方向层错和形变孪晶, 其中亚微米级晶粒中形成了透镜形片层结构的形变孪晶带; 纳米级晶粒中形成了扇形多重形变孪晶. 研究表明高压下锐钛矿 TiO_2 可以发生明显的形变, 其形变的微观机制与金属类似, 主要为形变孪晶和层错滑移, 形变孪晶的形成存在明显的尺寸效应. 这些结果为 TiO_2 高压相变的尺寸效应研究提供了一个新的切入点, 同时还为制备孪晶 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相 TiO_2 高压相提供了方法.

关键词: 高压, $\alpha\text{-PbO}_2$ 相 TiO_2 , 形变孪晶, 尺寸效应**PACS:** 62.50.-p, 68.37.Og, 68.37.Lp**DOI:** 10.7498/aps.72.20221656

1 引言

TiO_2 是一种很重要的半导体材料, 在光催化、气敏、能源以及生物等方面有着重要的应用 [1-5]. 自然界中 TiO_2 主要有三种: 四方晶型的金红石和锐钛矿, 斜方晶系的板钛矿相. TiO_2 在高压下可以形成正交结构的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相 [6-9] 和单斜结构的斜锆石相 [10,11]. 以往研究表明 TiO_2 高压相形成受众多因素影响, 其中报道较多的是尺寸效应: 尺寸小于 10 nm 的锐钛矿样品加压直接非晶化 [12-16]; 尺寸介于 10—50 nm 之间的锐钛矿样品加压 12—15 GPa 转变为斜锆石相 [12,13,17]; 尺寸大于 50 nm 的锐钛矿样品加压至 2—5 GPa 转变为 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相, 继续加压至 12—15 GPa 转变为斜锆石相 [8,9,12,13,18]. 除尺寸外, TiO_2 的形状 [19,20]、掺杂 [21] 和形变 [22] 等因素也会对高压相形成序列和相变压力产生影响, 但至今仍未有较好的理论对这种现象做出合理的解释. 近年来研究发现 TiO_2 高压相在可见光范围拥有较好的光催化性能 [23], 研究 TiO_2 高压相的形

成规律有助于更好地制备和截获高压相, 为进一步提高 TiO_2 的光催化效率和应用范围提供依据.

本文以 TiO_2 高压形变作为切入点, 使用透射电子显微镜对高压处理的不同尺寸球形 TiO_2 样品的形貌和结构进行了表征, 观察并分析了 TiO_2 高压相的形变及微观结构变化规律, 为 TiO_2 高压相变尺寸效应的研究和 TiO_2 高压相的制备提供参考. Razavi-Khosroshahi 等 [22] 曾报道形变可以降低 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相 TiO_2 的形成压力, 这表明形变可对高压相的形成产生影响. TiO_2 形变是高压下 TiO_2 晶格变化的宏观表现, 研究不同尺寸 TiO_2 高压下的形变可以探究尺寸效应对 TiO_2 晶面滑移的影响, 为 TiO_2 样品高压相形成和转变研究提供参考. 使用压力方法制备 TiO_2 高压相功能材料不可避免会带来形变的影响, 研究高压下 TiO_2 高压相的形变规律有助于改进制备工艺和提高材料性能.

2 实验

样品使用 Alfa Aesar 公司生产的纯度 99.9% 的锐钛矿相 TiO_2 粉末; 加压装置使用砧面直径

[†] 通信作者. E-mail: liquanjun@jlu.edu.cn

300 μm 的金刚石对顶压砧 (diamond anvil cell, DAC); 垫片为 304 不锈钢, 中心打孔直径 100 μm 作为样品腔; 腔内填满 TiO_2 样品, 未加传压介质, 使用红宝石作为压标物质; 样品加压至 30 GPa 左右后卸压至常压状态; 使用双束电子显微镜 (型号为 FEI scios) 从样品腔内提取并制备透射电子显微镜样品; 样品的形貌和微结构由高分辨透射电子显微镜 (型号: JEOL JEM-2200FS) 进行表征; 高压拉曼光谱测量使用 Renishaw 公司 InVia 系列拉曼光谱仪, 激发光源波长为 514 nm.

3 实验结果与讨论

3.1 样品形貌表征与高压拉曼光谱分析

图 1(a) 为原始 TiO_2 样品透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 明场像, 样品呈球形, 主要为直径尺寸 10—50 nm 的晶粒 (约 60%), 包括少量 4—10 nm (约 20%) 和 50—1000 nm (约 20%) 的晶粒. 图 1(b) 选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 分析结果表明样品结构为锐钛矿相; 图 1(c) 和图 1(d) 为单独晶粒 SAED 花样, 表明球形晶粒为单晶锐钛矿结构. 实验选用亚微米级到纳米级的单晶锐钛矿球

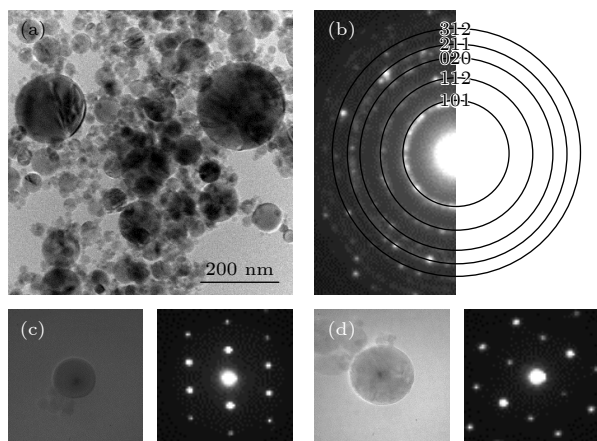


图 1 (a) 原始 TiO_2 样品 TEM 明场像; (b) 原始 TiO_2 样品 SAED 环; (c) 原始样品单晶球的 TEM 明场像和 [010] 方向 SAED 花样, 单晶球直径 72 nm; (d) 原始样品单晶球的 TEM 明场像和 [131] 方向 SAED 花样, 单晶球直径 63 nm

Fig. 1. (a) TEM bright field image of the TiO_2 sample uncompressed; (b) SAED patterns of the TiO_2 sample uncompressed; (c) TEM bright field image and SAED patterns are acquired from the single-crystalline along the [110] zone axis, the diameter dimension of single-crystalline is 72 nm; (d) TEM bright field image and SAED patterns are acquired from the single-crystalline along the [131] zone axis, the diameter dimension of single-crystalline is 63 nm.

形晶粒为样品, 原因在于其尺寸差异较大且没有晶界, 有利于分析不同晶粒尺寸样品的高压形变情况.

图 2(a) 为锐钛矿相 TiO_2 加压过程的拉曼光谱. 其中拉曼峰 144 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 513—519 cm^{-1} 和 639 cm^{-1} 分别对应于锐钛矿相 TiO_2 的 $E_{g(1)}$, $E_{g(2)}$, $B_{1g(1)}$, $A_{1g}+B_{1g(2)}$ 和 $E_{g(3)}$ 振动模式^[13]. 随着压力的增加, 位于 144 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 513—519 cm^{-1} 和 639 cm^{-1} 的拉曼峰向高波数方向移动, 而位于 197 cm^{-1} 的拉曼峰消失. 同时随着压力的增加, 所有拉曼峰发生宽化和强度的降低. 压力升高到 14.6 GPa 时, 位于 $\sim 500 \text{cm}^{-1}$ 位置出现新的拉曼峰. 当压力加至 20.1 GPa 时, 锐钛矿拉曼峰强度明显减弱, $\sim 500 \text{cm}^{-1}$ 位置拉曼峰增强, 同时 ~ 235 和 275 cm^{-1} 位置出现新拉曼峰, 这些新峰对应斜锆石相^[12]. 持续加压至 25.9 GPa 时, 锐钛矿相拉曼峰消失, 仅斜锆石相 $\sim 500 \text{cm}^{-1}$ 拉曼峰可见. 图 2(b) 为卸压过程的拉曼光谱, 当压力降至 7.7 GPa 时, 在 314 和 437 cm^{-1} 出现新的拉曼峰, 这些拉曼峰对应于 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相^[8]. 继续卸压至 3.2 GPa 时, 斜锆石相和 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相拉曼峰同时存在且略有增强, 但当压力降至 1.3 GPa 后, 斜锆石相拉曼峰消失, 180 和 368 cm^{-1} 出现新的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相拉曼峰^[8], 314 和 437 cm^{-1} 拉曼峰明显增强, 斜锆石相拉曼峰完全消失. 实验结果表明在加压至 14.6 GPa 时发生了从锐钛矿相向斜锆石相的转变, 到 25.9 GPa 时锐钛矿相完全转变为斜锆石相; 在卸压过程, 样品在 7.7 GPa 时发生了斜锆石相向 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相的转变, 当压力降至 1.3 GPa 时斜锆石相完全转变为 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相, 且 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相可以在环境压力下稳定存在. 这个相变序列结果与以往报道尺寸 10—50 nm 的 TiO_2 一致^[12,13,17], 10—50 nm 的尺寸分布也符合图 1(a) 中电子显微镜对样品的表征. 因样品中尺寸大于 50 nm 的晶粒数量较少, 样品加压时未出现明显的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相拉曼峰. 样品加压后成块状, 使用双束电子显微镜从样品表面提取 TEM 截面样品, 图 2(c) 为截面样品低倍形貌, 图中箭头所指表面与金刚石压砧接触, 其所示方向为加压方向. 卸压样品局部放大图如图 2(d) 所示, 卸压样品中的晶粒仍保持原有单晶轮廓, 但存在明显形变, 其截面近似椭圆, 且椭圆短轴偏向加压方向, 这是本实验非静水压力导致的. SAED 花样分析结果表明卸压 TiO_2 样品为 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相, 此结果与实验卸压拉曼光谱图 2(b) 结果相符. 上述

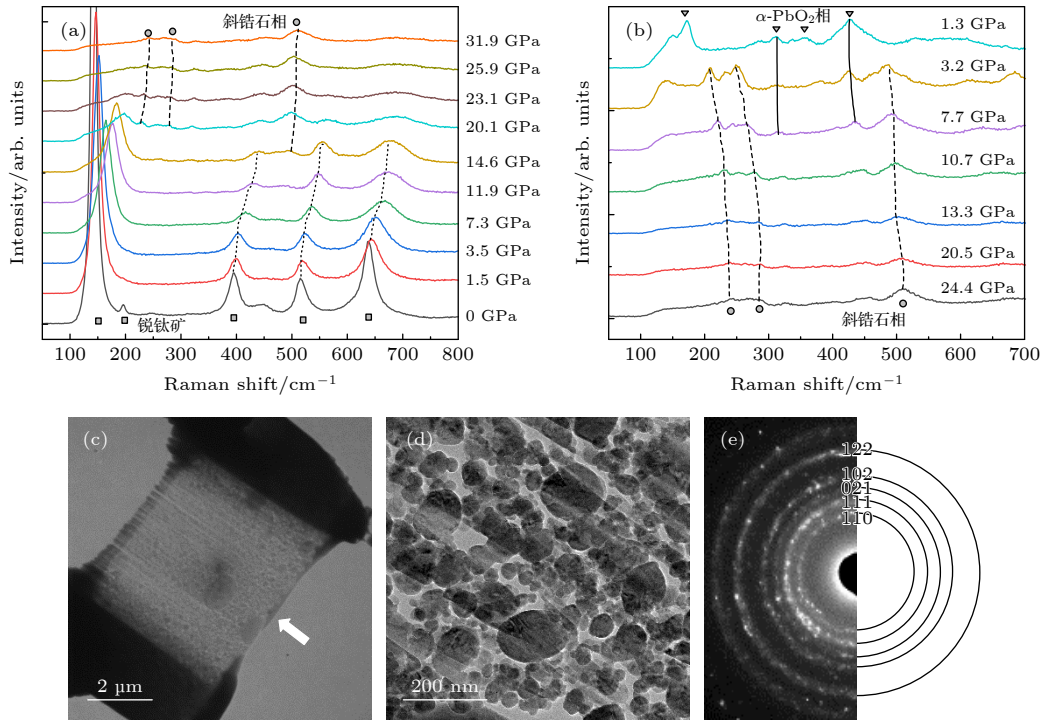


图 2 (a) TiO_2 加压过程拉曼光谱; (b) TiO_2 卸压过程拉曼光谱; (c) TEM 截面样品低倍形貌, 加压方向如白色箭头所示; (d) 卸压 TiO_2 样品 TEM 明场像; (e) 卸压 TiO_2 样品 SAED 环

Fig. 2. (a) Raman spectra for TiO_2 upon compression; (b) Raman spectra for TiO_2 upon decompression; (c) TEM image of section samples, the pressurization direction is shown by the white arrow; (d) TEM bright field image of the TiO_2 sample decompressed; (e) SAED patterns of the TiO_2 sample decompressed.

TEM 表征结果表明单晶球形锐钛矿晶粒在加压过程中发生了明显的形变, 且卸压后并未恢复。压力是制备 TiO_2 高压相的一个重要手段^[22], 但关于压力对 TiO_2 形变和性能影响的研究还少有报道; 作为金属氧化物也未有理论对 TiO_2 形变进行解释。为了探究 TiO_2 的形变机制, 本文对部分尺寸稍大的晶粒进行了细致的高分辨表征。

3.2 亚微米级晶粒表征

图 3 为卸压 TiO_2 中 1—3# 三个亚微米级 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相晶粒。图 3(a)—(c) 为 1# 晶粒, 图 3(a) 显示其 [010] 方向呈椭圆形, 长轴 1100 nm, 短轴 800 nm。晶粒内存在 6 条穿过整个晶粒的孪晶界 (twin boundary, TB), TB1—TB6 如图 3(a) 中箭头所示, 经标定 TB1—TB3 为 (101) 面, TB4—TB6 为 (10 $\bar{1}$) 面, 孪晶呈透镜形片层状分布, 孪晶宽度随孪晶界面积变小而逐级递减。图 3(b) 为图 3(a) 中 TB2 的高分辨透射电子显微镜 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 图像, 其快速傅里叶变换 (fast Fourier transform, FFT) 图 3(c) 表明孪晶界两边晶格成明显的镜像关系,

FFT 显示孪晶内 [100] 方向有芒线, 这表明孪晶 [100] 方向存在大量高密度位错形成的层错 (stacking fault, SF)。

图 3(d)—(f) 为 2# 晶粒, 图 3(d) 显示晶粒 [111] 方向呈椭圆形, 长轴 750 nm, 短轴 410 nm, 2 条孪晶界 TB1 和 TB2 穿过整个晶粒, 均为 (101) 面, 如图中箭头所示, 孪晶片呈层状分布; 图 3(e) 为 TB2 的 HRTEM 照片, 其 FFT 图 3(f) 表明孪晶界两边晶格并非完全镜像, 本文认为是高压下晶格发生畸变所致。

图 3(g)—(i) 为 3# 晶粒, 图 3(g) 显示其 [111] 方向呈椭圆形, 长轴 570 nm, 短轴 430 nm。如图中箭头所示, 晶粒内存在 1 条穿过整个晶粒的孪晶界 TB。图 3(h) 为 TB 的 HRTEM 照片, 其 FFT 图 3(i) 表明孪晶界两边晶格成明显的镜像关系, TB 为 (1 $\bar{1}0$) 面。1—3# 样品的孪晶界面并不清晰, 界面处明显存在一定宽度的层错区, 如图 3(b), (e), (h) 中右下方框区 FFT 所示。

上述三个晶粒尺寸在 500—1000 nm 之间, 是亚微米级 TiO_2 晶粒, 表征结果显示亚微米级形变晶粒内部存在较多孪晶和位错滑移。孪晶和位错滑

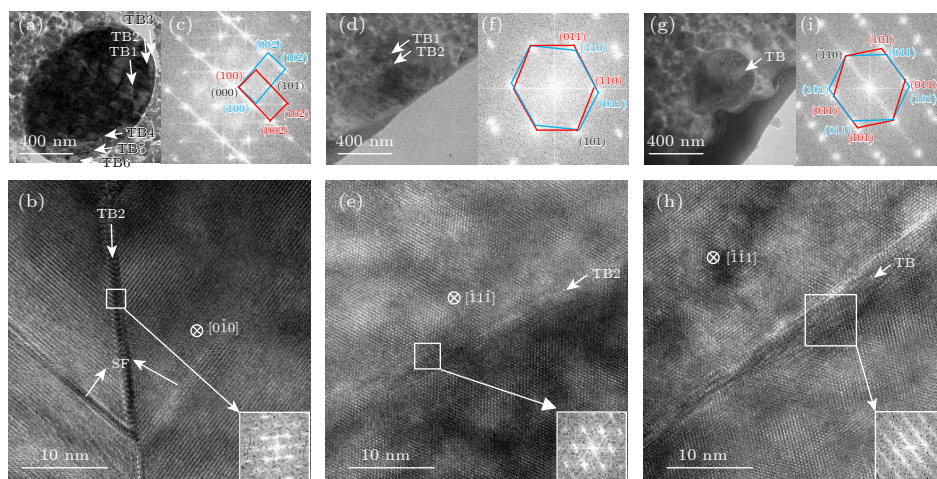


图 3 (a) 1#晶粒 [010] 方向 TEM 明场像, 6 条孪晶界 TB1—TB6 位置如箭头所示; (b) 1#晶粒 TB2 的 HRTEM; (c) 1#晶粒内 TB2 的 FFT; (d) 2#晶粒 [111] 方向 TEM 明场像, 2 条孪晶界 TB1 和 TB2 位置如箭头所示; (e) 2#晶粒内 TB2 的 HRTEM; (f) 2#晶粒 TB2 的 FFT; (g) 3#晶粒 [111] 方向 TEM 明场像, 1 条孪晶界 TB 位置如箭头所示; (h) 3#晶粒 TB 的 HRTEM; (i) 3#晶粒内 TB 的 FFT

Fig. 3. (a) TEM bright field image of grain 1 along the [010] zone axis, the positions of six twin boundaries TB1—TB6 are shown by the arrow; (b) HRTEM of TB2 in grain 1; (c) FFT of TB2 in grain 1; (d) TEM bright field image of grain 2 along the [111] zone axis, the positions of two twin boundaries TB1 and TB2 are shown by the arrow; (e) HRTEM of TB2 in grain 2; (f) FFT of TB2 in grain 2; (g) TEM bright field image of grain 3 along the [111] zone axis, the positions of twin boundary TB is shown by the arrow; (h) HRTEM of TB in grain 3; (i) FFT of TB in grain 3.

移是金属塑性形变的微观机制, 片状形变孪晶在粗晶粒形变金属中常有报道^[24]. 而本文图 3 中晶粒内片状形变孪晶和 [100] 方向层错滑移表明高压下亚微米级 TiO_2 发生了与金属类似的塑性形变, 这种现象还未有相关实验报道. Meyers 等^[25] 观察到粗晶粒金属中的孪晶霍尔-佩奇斜率高于位错的滑移霍尔-佩奇斜率, 即随着晶粒尺寸的减小, 激活孪晶所需的应力比位错滑移的应力增加得更快, 导致变形孪晶形成困难, 出现尺寸效应. 对比文中图 3(a), (d), (g) 和图 3(b), (e), (h) 可知, 随着晶粒尺寸减小, TiO_2 中形成孪晶数量明显减少, 孪晶界逐渐变宽且层错增多, 这表明亚微米 TiO_2 中的形变孪晶也存在着与粗金属类似的尺寸效应规律.

综上所述, 亚微米 TiO_2 在高压下表现出与金属类似的形变机制和规律, 但金属形变机制和形变规律是否完全适用 TiO_2 还需要实验进一步验证.

3.3 纳米级晶粒表征

图 4 为两个 TiO_2 纳米级 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相晶粒, 其中图 4(a)—(d) 为 4#晶粒, 图 4(a) 显示了 4#晶粒长轴为 170 nm, 短轴为 150 nm, 内部出现晶界 (grain boundary, GB), GB1 和 GB2 位置如图 4(a) 中白色箭头所示, GB1 和 GB2 起于晶粒表面止于

晶粒内部形成扇形晶粒, 不贯穿整个晶粒, 样品在高压后变为多晶. 4#晶粒 TB1 和 TB2 [111] 方向 HRTEM 图, 如图 4(b) 所示, GB1 和 GB2 围成的晶粒为 [111] 方向, 该晶粒内部有两条相交的孪晶界 TB1 和 TB2 将晶粒分割为 A, B, C 这 3 个区域, 为三重孪晶, TB1 为 (110) 面, TB2 为 (011) 面. 图 4(c) 和图 4(d) 为 TB1 和 TB2 位置的 FFT, 结果表明 A 和 B 区, B 和 C 区并不呈完全镜像关系, FFT 测量结果表明 A—C 区域晶格有不同程度的畸变, 其中 C 区 (101) 晶面间距增大 7%, 这种晶格畸变表明卸压后样品内部仍然存在着较大的内应力, 这是实验非静水压力导致的.

图 4(e)—图 4(h) 为 5#晶粒, 在图 4(e) 中, 5#晶粒长轴为 150 nm, 短轴为 100 nm, 内部晶界 GB1 和 GB2 位置如图中白色箭头所示, GB1 和 GB2 起于晶粒表面止于晶粒内部形成扇形晶粒, 并不贯穿整个晶粒, 样品在高压后变为多晶; 图 4(f) HRTEM 图像中 GB1 和 GB2 围成的晶粒可标记为 [111] 方向, 内部未发现孪晶结构, FFT 图 4(g) 和图 4(h) 表明其扇形顶角处存在大量有序层错, 层错方向分别为 [121] 和 [211]. 这是由于高压下形变产生的应力更多集中在扇形顶角处, 致使其晶格发生了层错滑移.

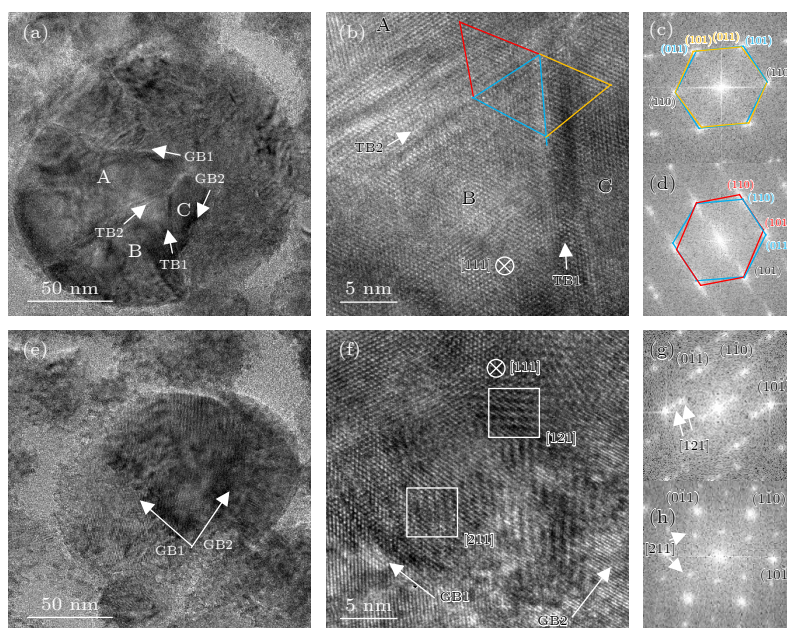


图 4 (a) 4#晶粒 TEM 明场像, 晶界 GB1, GB2 和孪晶界 TB1, TB2 如图中箭头所示; (b) 4#晶粒 TB1 和 TB2 [111] 方向 HRTEM; (c) 4#晶粒 TB1 处 FFT; (d) 4#晶粒内 TB2 处 FFT; (e) 5#晶粒 TEM 明场像, 2 条晶界 GB1 和 GB2 如图中白色箭头所示, (f) 5#晶粒 GB1 和 GB2 交界处 [111] 方向 HRTEM; (g) 5#晶粒内 [121] 方向有序层错 FFT; (h) 5#晶粒内 [211] 方向有序层错 FFT

Fig. 4. (a) TEM bright field image of grain 4, the positions of two grain boundaries GB1&GB2 and two twin boundaries TB1&TB2 are shown by the arrow; (b) HRTEM of TB1&TB2 from grain 4 along the [111] zone axis; (c) FFT of TB1 in grain 4; (d) FFT of TB2 in grain 4; (e) TEM bright field image of grain 5, positions of two grain boundaries GB1&GB2 are shown by the arrow; (f) HRTEM of GB1&GB2 from grain 5 along the [111] zone axis; (g) FFT of [121] periodic stacking fault in grain 5; (h) FFT of [211] periodic stacking fault in grain 5.

上述晶粒尺寸在 150 nm 左右, 是纳米级 TiO_2 晶粒, 表征结果显示纳米形变晶粒内部也存在孪晶. 多重孪晶的形成原因主要有生长^[26]和形变^[27], 文中多重孪晶未形变孪晶. Zhu 等^[28]曾提出多重形变孪晶形成原因是晶粒在形变过程中受到过多方向的剪切应力, 导致晶粒逐步形成两重到多重孪晶的转变. 根据此理论, 图 4(a) 中的多重孪晶是在加压过程中晶粒在不同时间段受到了多个方向的剪切力而形成的形变孪晶, 这种多方向的剪切力可能是非静水压力下样品位移和旋转造成的. TiO_2 的孪晶面 (011) 和 (110) 面间距并不一致, 这导致图 4(b) 中 A, C 交界处不能较好共格, 存在小角晶界, 与报道的纳米铜中的多重孪晶^[29,30]明显不同. Razavi-Khosroshahi 等^[23]在 6 GPa 的高压扭转 (HTP) 实验中发现了纳米 TiO_2 中有位错出现, 但并未发现孪晶, 这表明本实验中的多重形变孪晶应当在更高的压力形成, 但孪晶形成在相变的哪个阶段及其与高压相变的关联还需要实验进一步研究.

与图 3 中 1#—3#晶粒相比, 随着 TiO_2 晶粒尺寸从亚微米减小到纳米, 形变晶粒内的形变孪晶

从平行的片状孪晶变为多重孪晶, 发生了明显变化. 纳米共价材料中影响材料形变的因素除了与位错相关的霍尔-佩奇效应^[31,32], 还有与带隙相关的量子限域效应^[33]. 根据 Kubo 理论^[34], 纳米晶的带隙会随着晶粒体积减小而增加, 由此产生的量子限域效应会使共价纳米材料随着尺寸的减小而产生硬化效应, 有实验表明半径为 20—50 nm 硅球的硬度与大块硅单晶相比提高了 2—4 倍^[35]. 文中 4#—7#纳米晶粒受到纳米限域效应的影响发生硬化效应, 塑性形变能力降低, 无法形成平行状形变孪晶, 改为以中心向边缘形成晶界和多重孪晶的方式形成多晶.

上述研究表明调节 TiO_2 样品的尺寸可以在高压下获得不同类型的孪晶 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相, 孪晶结构可以显著提高材料的性质, 如力学性质^[29,30]以及光催化性能^[36]等. 孪晶 TiO_2 高压 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相的这些性能尚有待进一步论证, 但本文为进一步提高 TiO_2 材料的光催化性能和力学性能提供一个新的方向. 同时, 形变孪晶和位错滑移也是高压下 TiO_2 性质在微观下的体现, 与 TiO_2 高压相变有着紧密的关

系, 研究孪晶形成和位错滑移的尺寸效应为 TiO_2 高压相变的尺寸效应研究提供了一个新的切入方向.

图 5(a) 和图 5(c) 分别为 6# 和 7# 晶粒 [011] 方向的 TEM 明场像, 6# 晶粒长轴 170 nm, 短轴 90 nm, 7# 晶粒长轴 70 nm, 短轴 60 nm. 两个晶粒在高压后都变为多晶, 其内部晶界 GB1, GB2 位置如图中白色箭头所示, GB1 和 GB2 起于晶粒表面止于晶粒内部形成扇形晶粒, 并不贯穿整个晶粒; 如图 5(b) 和图 5(d) 中箭头所示的 6# 和 7# 晶粒局部 HRTEM 图, 显示其 [100] 方向存在着大量由高密度位错形成的层错, 这种层错在亚微米尺寸的 TiO_2 晶粒也有观察到, 如图 4(b) 所示, 这表明高压下亚微米和纳米 TiO_2 都有与金属类似的形变能力, 可发生位错滑移机制的形变. 2016 年, Razavi-Khosroshahi 等^[23] 曾观察到 6 GPa HTP 实验处理后的纳米级锐钛矿存在密度达到 $2.3 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 的高密度位错, 也说明了高压下纳米 TiO_2 都有与金属类似的形变能力.

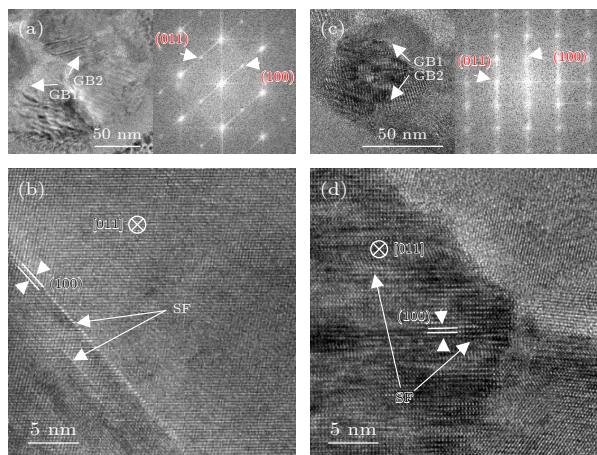


图 5 (a) 6# 晶粒 TEM 明场像, 2 条晶界位置如白色箭头所示; (b) 6# 晶粒内 [100] 方向层错的 HRTEM; (c) 7# 晶粒 TEM 明场像, 2 条晶界位置白色箭头所示; (d) 7# 晶粒内 [100] 方向层错的 HRTEM

Fig. 5. (a) TEM bright field image of grain 6, the positions of two grain boundaries GB1&GB2 are shown by the arrow; (b) HRTEM of stacking fault along the [100] zone axis in grain 6; (c) TEM bright field image of grain 7, the positions of two grain boundaries GB1&GB2 are shown by the arrow; (d) HRTEM of stacking fault along the [100] zone axis in grain 7.

位错滑移能够使材料发生较大形变, 孪晶虽然无法使材料发生较大形变, 但可以改变材料取向使更多滑移面参与形变, 因此孪晶和位错滑移在材料的形变过程中起着重要的作用. 本文研究结果表

明: 高压下亚微米级 TiO_2 形变微观机制主要为孪晶和位错滑移, 随着晶粒尺寸减小, 形成孪晶数量减少, 其形变微观机制主要变为位错滑移. 因此, 亚微米级样品可以通过形成大量孪晶改变晶粒取向, 产生较大形变; 纳米级样品形成孪晶数量少, 只能产生少量形变. 图 6 选取了卸压 TiO_2 样品中 100 多个晶粒对它们的尺寸 (长轴) 和形变程度 (离心率) 进行统计, 统计结果表明大部分晶粒形变程度较大 (离心率为 0.6—0.8), 但随着尺寸减小, 部分尺寸为 10—100 nm 的晶粒变形程度明显减小 (离心率小于 0.6). 本文认为这部分晶粒只能通过位错滑移发生形变, 当压力方向与滑移方向差异较大时无法产生明显的形变.

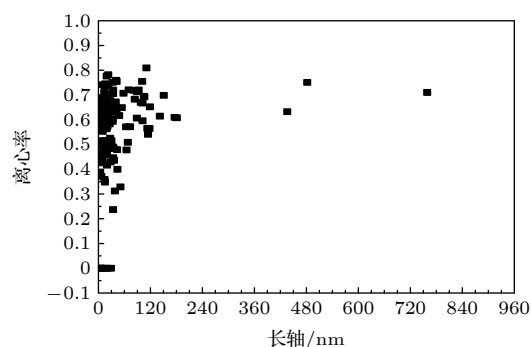


图 6 不同尺寸 TiO_2 晶粒的离心率

Fig. 6. Eccentricity of TiO_2 grains with different sizes.

4 结 论

本文使用金刚石对顶砧对球形锐钛矿 TiO_2 样品加压至 31.9 GPa, 利用透射电子显微镜对卸压后的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相样品进行了形貌表征, 发现部分球形晶粒形变为椭球形. 通过 HRTEM 观察发现晶粒尺寸对形变有明显的影响: 尺寸大于 500 nm 的亚微米级单晶 TiO_2 晶粒有较好的塑性形变能力, 形变微观机制为片层状形变孪晶和位错滑移, 孪晶数量随着尺寸减小而减少; 尺寸小于 500 nm 的单晶 TiO_2 晶粒塑性形变能力变差, 形变微观机制主要为位错滑移, 仅能形成少量多重形变孪晶. 这种尺寸效应为 TiO_2 高压下相变尺寸效应的研究提供了一个新的切入点. 此外本文发现通过调节 TiO_2 的尺寸可以高压合成出兼备孪晶和 $\alpha\text{-PbO}_2$ 高压相样品, 为进一步提高 TiO_2 的性能提供一条新思路.

参考文献

- [1] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, Zou J, Liu G, Smith S C, Chen H M, Lu G Q 2008 *Nature* **453** 638
- [2] Etgar L, Zhang W, Gabriel S, Hickey S G, Nazeeruddin M K, Eychmuller A, Liu B, Gratzel M 2012 *Adv. Mater.* **24** 2202
- [3] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
- [4] Chen X, Mao S S 2007 *Chem. Rev.* **107** 2891
- [5] Chen X B, Liu L, Huang F Q 2015 *Chem. Rev.* **44** 1861
- [6] Dacheville F, Dimons P Y, Roy R 1968 *Am. Mineral.* **53** 1929
- [7] Ohsaka T, Yamaoka S, Shimomura O 1979 *Solid State Commun.* **30** 345
- [8] Lagarec K, Desgreniers S 1995 *Solid State Commun.* **94** 519
- [9] Arlt T, Bermejo M, Blanco M A, Gerward L, Jiang J, Olsen J S, Recio J M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14414
- [10] Simons P Y, Dacheville F 1967 *Acta Crystallogr.* **23** 334
- [11] Jamieson J C, Olinger B 1968 *Science* **161** 893
- [12] Hearne G R, Zhao J, Dawe A M, Pischedda V, Maaza, Nieuwoudt M K, Kibasomba P, Nemraoui O, Comins J D, Witcomb M J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 134102
- [13] Swamy V, Kuznetsov A, Dubrovinsky L S, Caruso R A, Shchukin D G, Muddle B C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 184302
- [14] Pischedda V, Hearne G R, Dawe A M, Lowther J E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 035509
- [15] Swamy V, Kuznetsov A, Dubrovinsky L S, McMillan P F, Prakapenka V B, Shen G, Muddle B C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 135702
- [16] Swamy V, Kuznetsov A Y, Dubrovinsky L S, Kurnosov A, Prakapenka V B 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 075505
- [17] Wang Y J, Zhao Y S, Zhang J Z, Xu H W, Wang L P, Luo S N, Daemen L L 2008 *J. Phys. Condens. Mater.* **20** 125224
- [18] Sekiya T, Ohta S, Kamei S, Hanakawa M, Kurita S 2001 *J. Phys. Chem. Solids* **62** 717
- [19] Li Q J, Cheng B Y, Yang X, Liu R, Liu B, Liu J, Chen Z Q, Zou B, Cui T, Liu B B 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 8516
- [20] Huang Y W, Chen F J, Li X, Yuan Y, Dong H N, Samanta S, Yu Z H, Rahman S, Zhang J, Yang K, Yan S, Wang L 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 215903
- [21] Sun Q B, Huston L Q, Frankcombe T J, Bradby J E, Lu T, Yu D H, Zhou C, Fu Z X, Liu Y 2017 *Cryst. Growth Des.* **17** 2529
- [22] Razavi-Khosroshahi H, Edalati K, Arita M, Horita Z, Fuji M 2016 *Scripta Materialia* **124** 59
- [23] Razavi-Khosroshahi H, Edalati K, Hirayama M, Emami H, Arita M, Yamauchi M, Hagiwara H, Ida S, Ishihara T, Akiba E, Horita Z, Fuji M 2016 *ACS Catal.* **6** 5103
- [24] Chao L, Zhang X, Duan G, Jian T, Liu Q 2014 *J. Mater. Sci. Technol.* **30** 41
- [25] Meyers M A, Andrade U, Chokshi A H T 1995 *Metal Mater Trans* **26** 2881
- [26] Song M, Zhou G, Lu N, Lee J, Nakouzi E, Wang H, Li D S 2020 *Science* **367** 40
- [27] Liao X Z, Zhao Y H, Srinivasan S G, Zhu Y T, Valiev R Z, Gunderov D V 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 592
- [28] Zhu Y T, Liao X Z, Valiev R Z 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 103112
- [29] Tian Y, Xu B, Yu D, Ma Y, Wang Y, Jiang Y, Hu W, Tang C, Gao Y, Luo K, Zhao Z, Wang L M, Wen B, He J, Liu Z 2013 *Nature* **493** 385
- [30] Huang Q, Yu D, Xu B, Hu W, Ma Y, Wang Y, Zhao Z, Wen B, He J, Liu Z, Tian Y 2014 *Nature* **510** 250
- [31] Hall E O 1951 *Proc. Phys. Soc. London B* **64** 747
- [32] Petch N J 1953 *J. Iron Steel Inst.* **174** 25
- [33] Tse J S, Klug D D, Gao F M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 140102
- [34] Halperin W P 1986 *Rev. Mod. Phys.* **58** 533
- [35] Gerberich W W, Mook W M, Perrey C R, Carter C B, Baskes M I, Mukherjee R, Gidwani A, Heberlein J, McMurry P H, Girshick S L 2003 *J. Mech. Phys. Solids* **51** 979
- [36] Xu J, Teng F, Xu C Y, Yang Y, Yang L M, Kan Y D 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 13011

Electron microscopic study on high-pressure induced deformation of nano-TiO₂

Wang Fei Li Quan-Jun[†] Hu Kuo Liu Bing-Bing

(*State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 19 August 2022; revised manuscript received 5 November 2022)

Abstract

The high-pressure α -PbO₂ phase of TiO₂ has suitable band gap and photocatalytic capability in the visible light range, which is an environmentally friendly and efficient photocatalytic material. In this work, α -PbO₂ phase of TiO₂ is obtained by the pressure-relief treatment of anatase nanospheres through using diamond anvil cell, and transmission electron microscope (TEM) observation shows the obvious deformation of TiO₂ nanospheres. High-resolution TEM shows that there are a large number of stacking faults along the [100] direction and deformation twins in the grain. Specifically, the deformation twin band with lens lamellar structure is formed in the submicron grain. The fan-shaped multiple deformation twins are formed in the nanocrystalline grains. This study shows that anatase TiO₂ can be deformed under high pressure, and its micro mechanism of deformation is similar to metal's, mainly including deformation twins and stacking fault slip. There is obvious size effect in the formation of deformation twins. These results provide a new breakthrough point for the study of the size effect of high-pressure phase transformation of TiO₂, and also point out an experimental direction for preparing the twin high-pressure α -PbO₂ phase.

Keywords: high pressure, α -PbO₂ phase TiO₂, deformation twin, size effect

PACS: 62.50.-p, 68.37.Og, 68.37.Lp

DOI: 10.7498/aps.72.20221656

[†] Corresponding author. E-mail: liquanjun@jlu.edu.cn

高压导致纳米TiO₂形变的电子显微研究

王飞 李全军 胡阔 刘冰冰

Electron microscopic study on high-pressure induced deformation of nano-TiO₂

Wang Fei Li Quan-Jun Hu Kuo Liu Bing-Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 036201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221656

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221656>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压下金红石相TiO₂的晶界电学性质

Grain boundary electrical characteristics for rutile TiO₂ under pressure

物理学报. 2019, 68(20): 206401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190630>

高压下TiO₂纳米线晶粒和晶界性质及电输运行为

Grain and grain boundary behaviors and electrical transport properties of TiO₂ nanowires under high pressure

物理学报. 2022, 71(9): 096101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212276>

尺寸依赖的CoCrFeNiMn晶体/非晶双相高熵合金塑性变形机制的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of size dependent plastic deformation mechanism of CoCrFeNiMn crystalline/amorphous dual-phase high-entropy alloys

物理学报. 2022, 71(24): 243101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221368>

高压下非铅双钙钛矿Cs₂TeCl₆的结构和光学性质

Evolutions of structural and optical properties of lead-free double perovskite Cs₂TeCl₆ under high pressure

物理学报. 2020, 69(21): 218801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200988>

方镁石高压结构预测和高温结构稳定性研究

High-pressure structure prediction and high-temperature structural stability of periclase

物理学报. 2019, 68(12): 126201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190204>

尺寸效应对微通道内固液界面温度边界的影响

Size effect on boundary condition at solid-liquid interface in microchannel

物理学报. 2019, 68(2): 020201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181876>